

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 k, 1/32

C 08 k, 5/06

DEUTSCHES

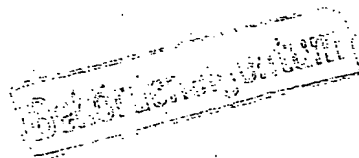


PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

39 b8, 1/32



10

11

# Offenlegungsschrift 2 324 888

21

Aktenzeichen: P 23 24 888.6-43

22

Anmeldetag: 17. Mai 1973

43

Offenlegungstag: 12. Dezember 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Thermoplastische Kunststoffe mit guten antistatischen sowie verbesserten Verarbeitungseigenschaften

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG: Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dr.; Koenigsberger, R., Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dr.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Wirth, Hermann Otto, Dr., 6142 Bensheim-Auerbach; Linhart, Helmut, Reinach(Schweiz); Friedrich, Hans-Helmut, 6145 Lindenfels

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2 324 888

CIBA-GEIGY MARIENBERG GMBH  
6140 Marienberg Post Bensheim  
Telefon: Gadernheim (06254) 801\*  
Telex: Verkauf 04-68427 Einkauf 04-68408  
Telegramme: cibageigy bensheim

CIBA-GEIGY

2324888

An das  
Deutsche Patentamt

8000 München 2  
Zweibrückenstraße 12

~~Befugnisexemplar~~  
~~Darf nicht geändert werden~~

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Zeichen

Datum

10. Mai 1973

Thermoplastische Kunststoffe mit guten antistatischen sowie  
verbesserten Verarbeitungseigenschaften

Gegenstand der Erfindung sind Kunststoff-Zusammensetzungen und daraus herstellbare Formteile, Folien und Fasern mit guten antistatischen Eigenschaften und mit verbesserter Verarbeitungs- und Farbstabilität.

Es handelt sich um thermoplastische Kunststoffe wie Polyolefine, Polyamide, Polystyrol und Styrolcopolymere, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polyester, Polyvinylchloride und Polyacetale, die durch einen Gehalt an Glycerin-monoäthern und sich davon ableitenden Substanzen die erwähnten verbesserten Eigenschaften erlangen.

Es ist bekannt, daß die Verminderung der elektrostatischen Aufladung von Formlingen, Folien und Fasern aus thermoplastischen Kunststoffen dadurch erzielt werden kann, daß der Kunststoffschmelze bei der Verarbeitung Stoffe zugesetzt werden, die sich auf Grund ihrer spezifischen Unverträglichkeit auf der Oberfläche anreichern und dank ihrer besonderen Konstitution die Oberflächenleitfähigkeit so stark erhöhen, daß keine durch elektrostatische Aufladung bedingte Funkenbildung oder Staubanziehung mehr erfolgt.

409850/0405

2324888

- 2 -

Die sich in der technischen Anwendung befindlichen Antistatika für die Ausrüstung von thermoplastischen Kunststoffen weisen durchweg Nachteile und Mängel auf, die sich insbesondere auf die unzureichende chemische und vor allem thermische Stabilität beziehen.

Die Produkte des aminischen Typs wie z.B. die Fettalkyl- ( $C_{12}$  -  $C_{18}$ )-diäthanolamine beeinträchtigen die Farb- und Lichtstabilität der damit ausgerüsteten Kunststoffe; darüber hinaus besitzen sie eine beachtliche Flüchtigkeit. Schließlich sind sie als Amine physiologisch nicht unbedenklich. Die physiologische Unbedenklichkeit ist bei Antistatika ein sehr kritischer Punkt, insbesondere in solchen Kunststoffen, die für Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden. Bestimmungsgemäß reichern sich diese Substanzen an der Kunststoffoberfläche an oder werden nachträglich dort aufgebracht und sind damit einer erhöhten Extraktion, insbesondere durch flüssige Lebensmittel, ausgesetzt. So ist beispielsweise das Antistatikum auf Basis Fettalkyl- ( $C_{12}$  -  $C_{18}$ )-diäthanolamin gemäß den Empfehlungen der Kunststoffkommission des BGA in seiner Zusatzkonzentration, z.B. in Polyäthylen, auf 0,1 % begrenzt worden.

Die Polyglycoläther und -ester sind in ihrer Wirkung recht schwach und darüber hinaus durch mangelhafte Eigenstabilität gekennzeichnet. Das trifft auch für die Partialester des Glycerins und anderer Polyole zu.

Antistatika auf der Basis von "-at"- und "-onium"-Salzen zeigen z.T. eine gute Wirkung, sind aber unter den heutigen sehr hoch liegenden Verarbeitungstemperaturen nicht genügend stabil; sie verlieren bei der Zersetzung ihre Wirkung.

409850/0405

Aufgabe dieser Erfindung ist es, Antistatika zu entwickeln, die durch eine gute Wirkung gekennzeichnet sind, die außerdem eine höhere Eigenstabilität und geringere Flüchtigkeit besitzen und damit hohe Verarbeitungstemperaturen für die entsprechenden Thermoplaste ermöglichen, und die nicht zuletzt durch physiologische Unbedenklichkeit ausgezeichnet sind.

Es ist nun gefunden worden, daß mit Glycerin-monoäthern sowie Glycerin-monothioäthern und sich davon ableitenden Substanzen bei thermoplastischen Kunststoffen eine wesentlich verminderte elektrostatische Aufladung und, damit verbunden, ausgeprägte "anti-fogging"-Eigenschaften erzielt werden, was sich sowohl auf die interne als auch die externe Ausrüstung bezieht.

Ferner verleihen diese Produkte den Thermoplasten eine erhöhte Verarbeitungsstabilität sowie eine Stabilisierung der Substratfarbe, d.h. Verhinderung einer Verfärbung, was ein zusätzlicher Vorteil ist, da thermoplastische Kunststoffe, vornehmlich die mit ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren hergestellten Polymeren, einen Abbau erleiden, der durch Antioxidantien wie gehinderte Phenole nicht ganz ausgeschaltet werden kann. Dieser thermische Abbau, der sich u.a. an einer Erhöhung des Schmelzindex' zu erkennen gibt, führt letztlich zu einer Limitierung der Verarbeitungstemperaturen und damit des Ausstoßes im Verarbeitungsprozeß.

Über diesen thermisch-oxidativen Abbau hinaus treten bei der Verarbeitung solcher Kunststoffe, insbesondere bei Polyolefinen, Verfärbungen in Erscheinung, die auch durch Antioxidantien nicht verhindert werden können.

Es ist nun gefunden worden, daß sich mit den erfindungsgemäßen Substanzen zusätzlich diese Mängel beheben lassen.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb antistatische thermoplastische Kunststoffe, die 0,01 - 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,05 - 2 Gew.-%, bezogen auf den Thermoplasten, einer Verbindung oder Gemische der Formel I



in der

X      -O-,    -S-    oder    -SO<sub>2</sub>-,

Y       $\begin{array}{c} -CH- \\ | \\ CH_2 \\ | \\ OH \end{array}$       oder       $\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ | \\ OH \end{array}$ ,

n      die Zahl 1 bis 5, vorzugsweise 1, (für Verbindungen), oder für statistische Gemische  $\bar{n}$  (als Mittelwert) eine Zahl zwischen 0,5 und 8, vorzugsweise 1 bis 3 und

R      im Falle von  $n=1$  (Einzelverbindungen) Alkyl oder Phenylalkyl mit 12 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise mit 12 bis 18 C-Atomen, das linear oder mit höchstens 2 C-Atomen kurzkettenverzweigt und auch, vorzugsweise nur einmal, unterbrochen sein kann, durch eine oder mehrere verschiedene Gruppen wie

-O-,    -S-,    -CO<sub>2</sub>-,    -HC=CH-, Phenylen oder  $\begin{array}{c} -HC- \\ | \\ OH \end{array}$   
oder

R      im Falle  $n=2$  bis 5 (Einzelverbindungen) oder von  $\bar{n}=0,5$  bis 8 (Gemische), Alkyl mit 8 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise mit 12 bis 18 C-Atomen, die linear oder verzweigt und auch unterbrochen, vorzugsweise nur einmal, durch

-O-,    -S-,    -CO<sub>2</sub>-,    -HC=CH-    oder     $\begin{array}{c} -HC- \\ | \\ OH \end{array}$   
sein können,

409850/0405

Phenylalkyl mit einem Alkylenrest von 1 bis 3 C-Atomen, vorzugsweise mit 3 C-Atomen, das am Phenylkern zusätzlich mit Alkyl bis zu 18 C-Atomen substituiert sein kann, wobei der gesamte Rest insgesamt mindestens 9 C-Atome aufweisen muß.

Alkylphenyl mit insgesamt 9 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 14 bis 15 C-Atomen,

Alkoxyphenyl mit 3 bis 12 C-Atomen im Alkylrest, vorzugsweise 3 bis 8 C-Atomen,

Alkoxycarbonylphenyl mit 2 bis 18 C-Atomen im Alkylrest,

Cycloalkyl mit insgesamt 9 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise mit 9 bis 15 C-Atomen, bedeuten,

und gegebenenfalls neben weiteren Zusatzstoffen, höchstens 1 Gew.-%, bezogen auf den Thermoplasten, vorzugsweise aber keine, hydrophile Polymere enthalten.

Unter kurzkettig-verzweigt wird verstanden, daß die lineare Alkylkette durch eine oder mehrere Methyl- oder Äthylgruppen substituiert ist.

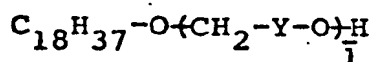
Bevorzugt unter den Substanzen der Formel I sind solche, in denen

X O oder S,

n 1 oder  $\bar{n}$  (als Mittelwert) eine Zahl zwischen 1 und 5,

unverzweigtes Alkyl mit 12 bis 18 C-Atomen,  
 Alkylphenyl mit 9 bis 12 C-Atomen in der Alkyl-  
 kette oder Alkylbenzyl mit 9 bis 12 C-Atomen in  
 der Alkylkette, bedeuten und davon speziell solche,  
 in denen X = O und R ein unverzweigtes Alkyl mit  
 12 - 18 C-Atomen darstellt.

Besonders wertvoll sind Mischprodukte der Formel



Bevorzugt werden gemäß vorliegender Erfindung Polyolefine, ins-  
 besondere Polypropylene oder Hochdruck-Polyäthylene, Polyvinyl-  
 chloride oder Polyurethane, antistatisch ausgerüstet.

Die anmeldungsgemäß verwendeten Substanzen sind dem Typ nach  
 vorbekannt. Nicht vorbekannt ist jedoch die hier offenbarte  
 Anwendung als Antistatika für thermoplastische Kunststoffe.

In Compt.Rend. 258 (26), 6466 (1964), der GB-PS 1,029,610 und in  
 J.Org.Chem. 26,615 (1961) sind einige Vertreter dieser Verbin-  
 dungsklassen bereits beschrieben. Auch werden in der BE-PS  
 767.021 Polykondensationsprodukte des Glycidols mit 1,2-Di-  
 hydroxyalkanen als Detergentien, speziell für die Kosmetik,  
 beansprucht, wobei anionische Katalysatoren als Kondensations-  
 mittel dienen.

In der BE-PS 767.020 fungieren Polykondensationsprodukte des  
 Glycidols mit Mercaptanen als Zwischenstufen für daraus herstell-  
 bare Sulfoxide, die ihrerseits als kosmetische Detergentien in  
 Frage kommen.

Es ist ferner aus der US-PS 3.375.213 bekannt, zur Verbesse-  
 rung der Anfärbbarkeit von Polyolefinen die synergistische Kom-  
 bination von hydrophilen Polymeren mit Alkyläthern und -estern  
 von Polyhydroxy-Verbindungen zu verwenden.

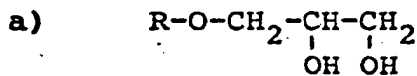
409850/0405

BAD ORIGINAL

Es wurde jetzt gefunden, daß die alleinige Verwendung von Glycerin-monoäthern und damit verwandten Substanzen thermoplastischen Kunststoffen eine davon unabhängige, nämlich anti-statische Eigenschaft verleiht, ohne daß zudem der Nachteil einer ungünstigen Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften und Verarbeitungseigenschaften dieser Polymeren durch den Gehalt an einem hydrophilen Polymeren auftritt.

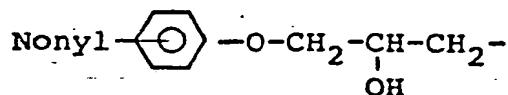
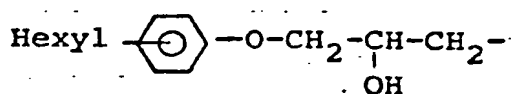
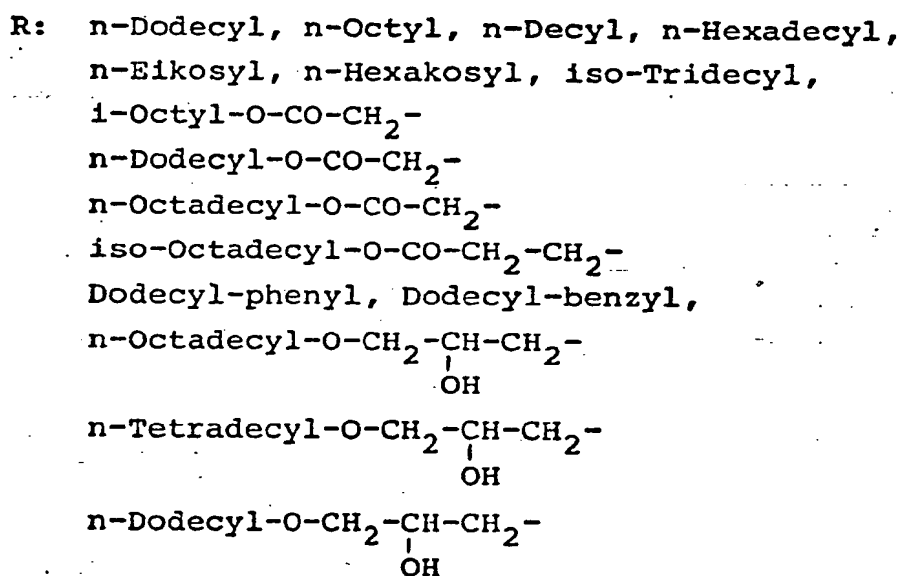
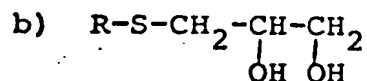
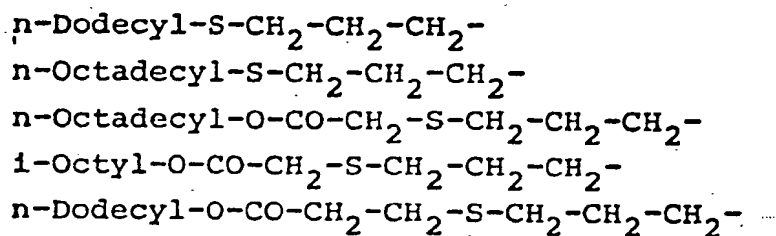
In dem US-Patent 2.624.719 sind zwar sekundäre Alkohole oder Ätheralkohole, wie z.B. das 3-Äthoxy-1,2-propandiol, als Hilfsmittel für die Farbverbesserung von Polystyrol beschrieben. Die Produkte der vorliegenden Erfindung sind jedoch diesen Additiven auch in dieser Wirkung deutlich überlegen.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendete Verbindungen nach Formel I sind:



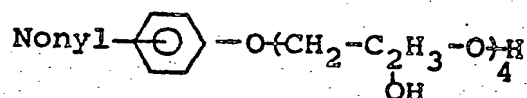
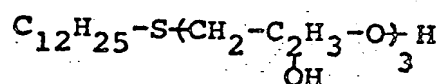
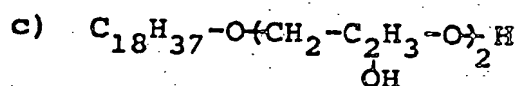
R: n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Octadecyl,  
2-Äthyl-hexadecyl, Oleyl, 2-Methyl-unkosyl,  
n-Octakosyl, iso-Tetra-tridecyl, n-Tetrakosyl,  
Nonyl-phenyl, Dodecylphenyl, 4-Cyclohexyl-phenyl,  
t-Butyl-phenyl, t-Octyl-phenyl,  
4-Propyloxy-phenyl, 4-Lauryloxy-phenyl,  
3-(i-Octyloxy)-phenyl,  
4-Hexyloxy-carbonyl-phenyl, 3-Octadecyloxy-carbonyl-phenyl,  
4-Cyclohexyloxy-carbonyl-phenyl,  
4-Nonyl-cyclohexyl, 3-Butyl-cyclohexyl,  
4-Octadecyl-cyclohexyl,





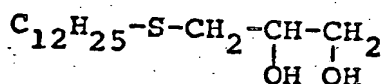
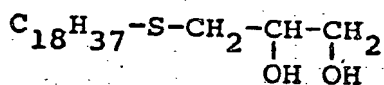
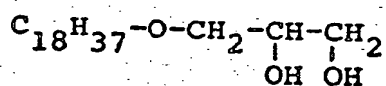
n-Alkyle als Reste entsprechender Mercaptane, die in Analogie zu der von ZIEGLER für die Gewinnung von Alkoholen beschriebenen Aufbaureaktion, ausgehend von Aluminium, Wasserstoff und Äthylen mit nachfolgender Schwefelung, zugänglich sind.

409850/0405

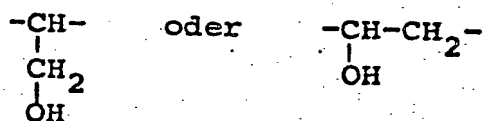


Weitere Verbindungen der Formel I, worin n größer 1 ist, sind durch Abtrennung aus den entsprechenden Glycidolisierungsmischen erhältlich.

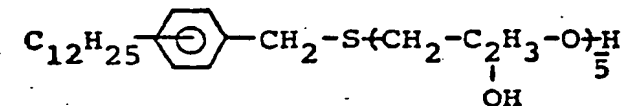
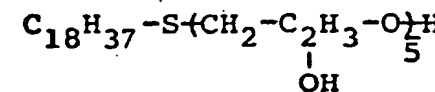
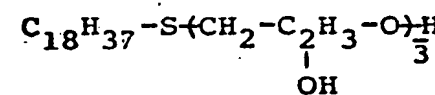
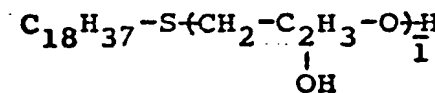
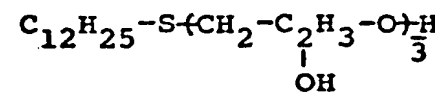
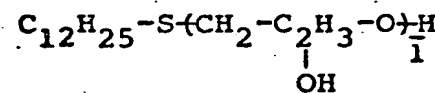
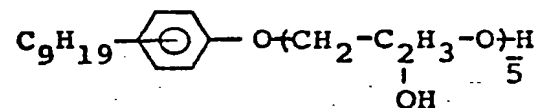
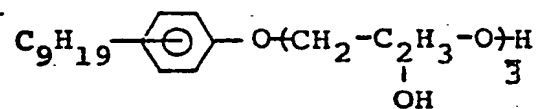
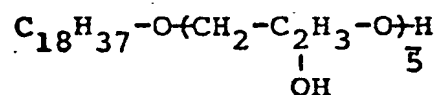
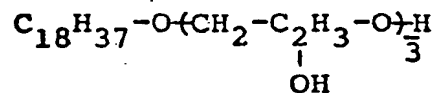
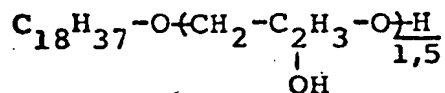
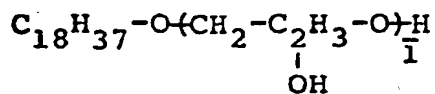
Bevorzugte Additive sind die folgenden:



sowie die Mischungen, wobei der Gruppe  $-\underset{\text{OH}}{\text{C}_2\text{H}_3}-$  die Bedeutung



zukommt.



Die Verbindungen der Formel I werden als Additive für thermoplastische Kunststoffe verwendet. Beispielsweise kommen als solche in Frage:

1. Polymere, die sich von einfach oder doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten, wie Polyolefine, wie z.B. Polyäthylen, das gegebenenfalls vernetzt sein kann, Polypropylen, Polyisobutylen, Polymethylbuten-1, Polymethylpenten-1, Polybuten-1, Polyisopren, Polybutadien, Polystyrol, Polyisobutylen, Copolymere der den genannten Homopolymeren zugrundeliegenden Monomeren, wie Äthylen-Propylen-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere sowie Terpolymere von Äthylen und Propylen mit einem Dien, wie z.B. Hexadien, Dicyclopentadien oder Äthylidennorbornen Mischungen der oben genannten Homo-polymeren, wie beispielsweise Gemische von Polypropylen und Polyäthylen, Polypropylen und Polybuten-1, Polypropylen und Polyisobutylen.
2. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 6, Polyamid 6/6, Polyamid 6/10, Polyamid 11, Polyamid 12.
3. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyäthylenglycolterephthalat, Poly-1,4-dimethylol-cyclohexanterephthalat.
4. Polyacrylnitril sowie deren Copolymere mit anderen Vinylverbindungen, wie Acrylonitril/Butadien/Styrol, Acrylnitril/Styrol und Acrylnitril/Styrol/Acrylester-Copolymerisate.

5. Weichmacherfreies - auch chloriertes - Polyvinylchlorid sowie weichmacherfreie Mischpolymerisate des Vinylchlorids, z.B. mit Vinylacetat und Mischungen dieser Polymerisate mit anderen Mischpolymerisaten und chlorierten Polyolefinen mit überwiegendem Gehalt an Vinylchlorid in der Gesamtmischung.
6. Weichmacherhaltiges Polyvinylchlorid, auch unter Verwendung von Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisaten, sofern der Anteil an Vinylchlorid in der Gesamtmischung überwiegt.

Als Weichmacher kommen in Frage:

Dibutylphthalat, Di-2-äthylhexylphthalat, Dibutyl-sebacat, Acetyl-tributyl-citrat, Acetyl-tri-2-äthylhexyl-citrat, Diphenyl-2-äthylhexylphosphat, Alkylsulfonsäureester ( $C_{12} - C_{20}$ ) des Phenols und der Kresole; ferner polymere Weichmacher wie: Adipinsäure-polyester mit 1,3-Butandiol und Hexandiol, Adipinsäure-polyester mit 1,3-und/oder 1,2-Propandiol, deren freie OH-Gruppen gegebenenfalls acetyliert sind.

7. Polyurethane und Polyharnstoffe.
8. Polyacetale, wie Polyoxymethylen und Polyoxyäthylen sowie solche Polyoxymethylene, die als Comonomeres Äthylenoxid enthalten.

Zusammen mit den erfindungsgemäß verwendeten Substanzen der Formel I können die Thermoplasten der üblichen für die Verarbeitung dieser Polymeren verwendeten Zusatzstoffe wie Weichmacher, Thermostabilisatoren, Antioxidantien, Farbstoffe, Füllstoffe, Gleitmittel und Flammenschutzmittel enthalten. Hydrophile Polymere wie z.B. Polyäthylenoxide und damit verwandte Substanzen sollen aber höchstens in Mengen von 1 Gew.-%, bezogen auf den Thermoplasten, und

vorzugsweise überhaupt nicht vorhanden sein, um die mechanischen und Verarbeitungseigenschaften nicht ungünstig zu beeinflussen.

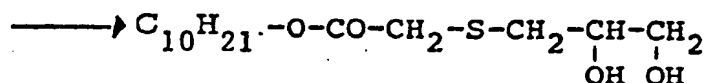
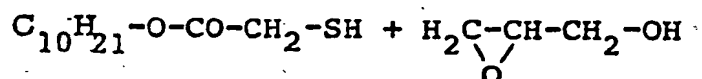
Die erfindungsgemäßen Substanzen werden den Substraten in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gew.-%, berechnet auf das zu verarbeitende Material, einverleibt. Vorzugsweise werden 0,05 bis 2, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-% der Substanzen in dieses eingearbeitet.

Die Einarbeitung kann nach der Polymerisation erfolgen, beispielsweise durch Einmischen der Substanzen und gegebenenfalls weiterer Additive in die Schmelze nach den in der Technik üblichen Methoden, vor oder während der Formgebung. Die Substanzen können auch in Form eines Masterbatches, der diese Verbindungen beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den antistatisch auszurüstenden Polymeren einverleibt werden. Weitere Einzelheiten der Einarbeitung können den Beispielen 82 - 89 entnommen werden.

Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Substanzen auch zur externen antistatischen Ausrüstung Anwendung finden. Das Aufbringen kann in diesen Fällen im gelösten Zustand durch Tauchen oder Sprühen erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Äthanol, Aceton, Äthylacetat und i-Propanol, auch in Abmischung mit Wasser. Selbst wäßrige Emulsionen sind geeignete Systeme.

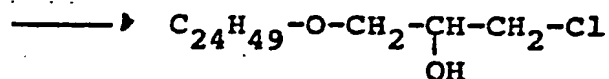
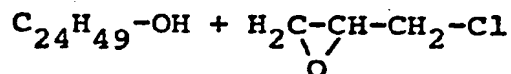
Die Darstellung der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel I, in welchen n 1 bis 5 bedeutet, kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen. Vorteilhaft wird von Glycidol ausgegangen.

Phenole reagieren unter anionischen Bedingungen bei Temperaturen unterhalb von 100 °C einheitlich unter Bildung der Glycerinmonoäther. Das gleiche trifft auch für Mercaptane zu, wie an folgender Gleichung gezeigt:



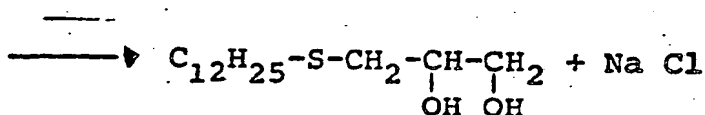
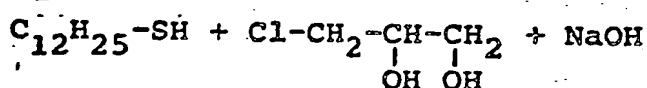
Bei Alkoholen werden grundsätzlich Gemische von verschiedenen Glycidolisierungsstufen erhalten. Durch überschüssigen Alkohol läßt sich jedoch die Reaktion zu Gunsten des Mono-Umsetzungsproduktes, d.h. des reinen Glycerin-monoäthers beeinflussen. Der überschüssige Alkohol wird bei der Aufarbeitung wieder entfernt und dem nächsten Ansatz zugefügt.

Ein zweiter, ebenfalls bekannter Syntheseweg führt über das Epichlorhydrin:



Das in erster Stufe gebildete "Chlorhydrin" liefert bei der alkalischen Verseifung das gewünschte Endprodukt.

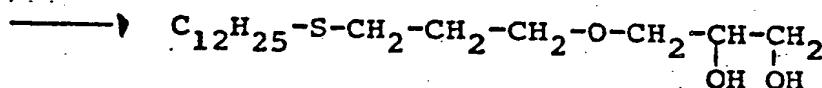
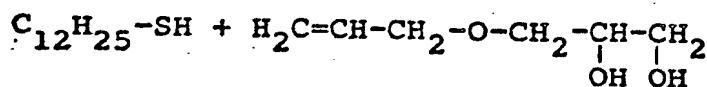
Für die Darstellung von Glycerin-monothioäthern gibt es einen zweiten Weg über das 1-Chlor-dihydroxypropan gemäß folgender Gleichung:



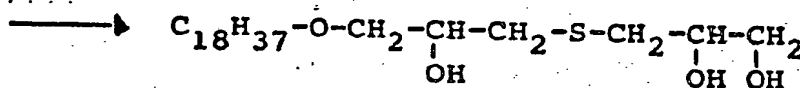
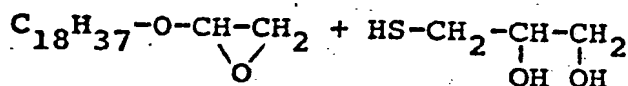
Bei der Darstellung

Dieser Weg ist auch in der Phenolreihe gangbar.

Besondere Erwähnung verdient eine Darstellungsmethode für Glycerin-monothioäther durch Mercaptanaddition an Glycerin-monoallyläther wie an einem repräsentativen Beispiel formuliert:



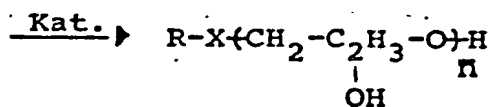
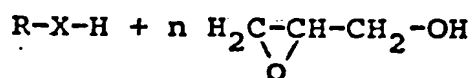
Ein weiterer Verbindungstyp wird durch Anlagerung von Mono-thioglycerin an Glycidyläther erhalten, wie nachstehend gezeigt:





Verbindungen der Formel I, worin  $n$  größer 1 ist, sind aus den entsprechenden Glycidolisierungsprodukten mit  $\bar{n}=2$  bis 5 durch fraktionierte Moldestillation oder durch chromatographische Trennmethode, bevorzugt durch Gelpermeationschromatographie, herstellbar.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Produkten der Formel I, in welchen  $\bar{n} = 0, 5$  bis 8, d.h. bei Gemischen, handelt es sich um Glycidolisierungsprodukte. Sie stellen einen wichtigen Teil vorliegender Erfindung dar und sind gemäß nachstehender allgemeinen Reaktionsgleichung zugänglich:



Es handelt sich dabei um statistische Gemische mit  $\bar{n}$  als Mittelwert des jeweiligen Glycidolisierungsgrades. Die Verteilungsfunktion  $\Delta n/n$  vers  $n$  wurde nicht näher bestimmt. Bedingt durch die "Verteilung", die den Gesetzen der Statistik unterworfen ist, und auf die man über die Reaktionsbedingungen kaum Einfluß nehmen kann, bleibt bei allen Glycidolisierungsprodukten immer etwas Ausgangsprodukt nach, dessen Anteil allerdings mit dem Glycidolisierungsgrad  $\bar{n}$  abnimmt. Die Anwesenheit des Ausgangsproduktes beeinträchtigt die anwendungstechnischen Eigenschaften dieser Produkte nicht, so daß auf seine Abtrennung verzichtet werden kann.

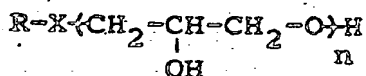
Bei den Alkoholen treten unter allen Umständen solche statistischen Gemische auf, bei Mercaptanen und Phenolen, insbesondere unter den Bedingungen der anionischen Katalyse bei Temperaturen oberhalb 120 °C.

409850/0405

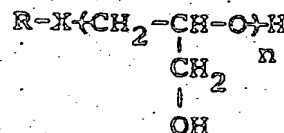
- 17 -

Derartige Mischungsprodukte zeigen besonders günstige anti-statische Effekte. Offenbar werden durch die "Verteilung" die für den antistatischen Oberflächeneffekt entscheidenden Migrationsphänomene sehr günstig beeinflusst. Es wird besonders erwähnt, daß die damit erzielbaren antistatischen Ausrüstungen ferner durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet sind.

Bei den Glycidolisierungsderivaten, die mehr als einen Glycidolbaustein im Molekül enthalten, sind zwei Strukturtypen A und B möglich:



(A)



(B)

Erfolgt die Glycidolisierung als offene Reaktionsfolge in voneinander unabhängigen Reaktionsschritten, so ist Strukturtyp A bevorzugt. Geschieht aber die Umsetzung in einer geschlossenen Reaktionsfolge (im Sinne einer Polymerisation bzw. Telomerisation), so wird Strukturtyp B ausgebildet. Mit gewissen Einschränkungen hat man es durch die Wahl der Reaktionsbedingungen (Katalysator, Temperatur) in der Hand, den Reaktionsablauf nach Strukturtyp A oder Strukturtyp B zu steuern.

Bei Alkoholen erfolgt die Glycidolisierung, d.h. die Umsetzung mit Glycidol am besten unter kationischen Bedingungen mit Zinn-(IV)chlorid als Katalysator. Die Reaktion wird vorteilhaft in der Weise durchgeführt, daß das Glycidol zu dem mit Katalysator versetzten Ausgangsprodukt getropft wird. Jedoch lassen sich auch andere kationischen Katalysatorentypen, z.B. FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren, Perchlorate und Oniumsalze - auch synkatalytische Systeme - erfolgreich verwenden. Die Umsetzung kann bereits bei

409850/0405

Zimmertemperatur ausgeführt werden; sie ist stark exotherm. Lösungsmittel sind im allgemeinen nicht erforderlich. Mit Vorteil arbeitet man bei einer Reaktionstemperatur, die kurz oberhalb der Schmelztemperatur des umzusetzenden Alkohols liegt. Als Lösungsmittel sind inerte Aromaten (Benzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol), Halogenkohlenwasserstoffe wie z.B. sym-Tetrachloräthan oder Schwefelkohlenstoff geeignet.

Die unter solchen Bedingungen gebildeten Umsetzungsprodukte gehören bevorzugt dem Strukturtyp A an. Bei Temperaturen oberhalb 100 ° ist die Bildung von B stärker begünstigt.

Bei Phenolen führen kationische Katalysatoren zu Nebenreaktionen. Hier können jedoch anionische Typen wie Natriumhydroxid, Natrium-methylat, Kalium-t-butylat, Natriumamid u.ä. Systeme eingesetzt werden. Die erste Glycidolisierungsstufe erfolgt bereits bei Temperaturen unterhalb 100 °C. Unter diesen Bedingungen ist jedoch eine höhere Glycidolisierung ( $n > 1$ ) nicht möglich. Wird die Reaktion a priori bei einer Temperatur von 115 - 130 °C ausgeführt, dann lassen sich auch höhere Glycidolisierungsprodukte gewinnen. Unter diesen Voraussetzungen stellen die Reaktionsprodukte auch für  $n < 1$  statistische Gemische dar. Im allgemeinen kann auf die Verwendung eines Lösungsmittels verzichtet werden. Sofern aber ein Lösungsmittel herangezogen wird, sind vor allem hochsiedende Äther wie Anisol einsetzbar.

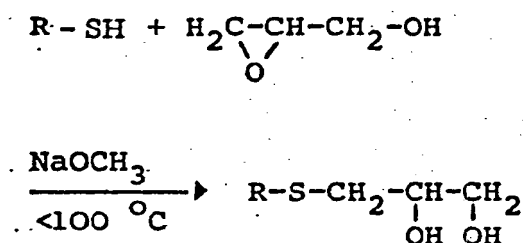
Das unter den genannten Bedingungen ablaufende Reaktionsgeschehen trägt alle Merkmale einer Polymerisation. Das bedeutet, daß Strukturtyp B bevorzugt ausgebildet wird.

Für die Umsetzung von Mercaptanen lassen sich sowohl kationische als auch anionische Katalysatoren anwenden. Wie bei den Phenolen endet die Reaktion bei Temperaturen unterhalb von 100 °C auf der ersten, einheitlichen Glycidolisierungsstufe. Höhere Glycidoli-

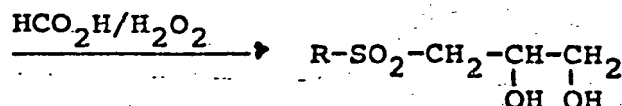
sierungsprodukte, und diese als statistische Gemische, sind nur bei Temperaturen oberhalb 120 °C zu erreichen. Im ganzen gesehen vermitteln jedoch die anionischen Katalysatoren den günstigeren Reaktionsablauf.

Auch unter diesen Bedingungen läßt sich der Reaktionsablauf als eine echte Polymerisation bezeichnen, was bedeutet, daß für  $\bar{n} > 1$  Reaktionstyp B bevorzugt gebildet wird.

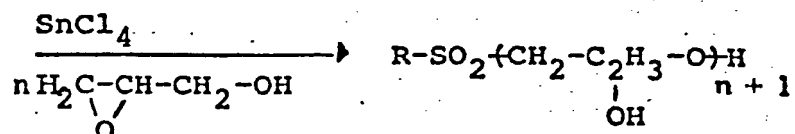
Zu den statistischen Glycidolisierungsprodukten mit  $X = SO_2$  führt am besten der nachstehend bezeichnete Weg:



Nach der Umwandlung in das Sulfon:



kann die weitere Glycidolisierung wie bei Alkoholen erfolgen.



Grundsätzlich kann die Überführung in die Sulfonstufe auch vom Glycidolisierungsprodukt eines Mercaptans ihren Ausgang nehmen, wobei allerdings Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung, insbesondere bei Produkten mit höherem Glycidolisierungsgrad auftreten können.

409850/0405

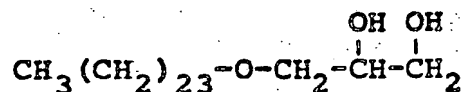
Im folgenden wurden Beispiele von Ausgangsprodukten für Glycidolisierungen aufgeführt.

- a) Alkohole: n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Octadecanol, 1-Octadecanol (2-Äthyl-hexadecanol), Oleylalkohol, Hexyl-decanol, 2-Octyldodecanol, techn. n-Alkylalkoholgemisch  $C_{20}/C_{22}$ , techn. n-Alkylalkoholgemisch  $C_{24}/C_{26}$ , Laurylbenzylalkohol, 1,2-Dihydroxydodecan, 1,2-Dihydroxy-octadecan, 3-Phenylpropanol, 6-Phenyl-hexanol, 2-Hydroxy-octadecan, 2-Hydroxy-dodecan, 11-Hydroxy-unkosan, 4-Nonyl-cyclohexanol.
- b) Phenole: Butylphenol, Nonylphenol, Dinonylphenol, Laurylphenol, Dilaurylphenol, Hydrochinon-monobutyläther, Resorcin-monohexyläther, p-Cyclohexylphenol, t-Octylphenol, 3-Octadecyloxy-carbonylphenol.
- c) Mercaptane: Octylmercaptan, Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Octadecylmercaptan, Thioglycolsäure-laurylester,  $\beta$ -Mercaptopropionsäure-stearylester; ferner Mercaptane, die in Analogie zu der von ZIEGLER für die Gewinnung von Alkoholen beschriebenen Aufbaureaktion, ausgehend von Aluminium, Wasserstoff und Äthylen mit nachfolgender Schwefelung zugänglich sind.

Schließlich können auch die erfindungsgemäßen Verbindungen mit  $n = 1$  als Ausgangsprodukte dienen, wobei die Glycidolisierung vorteilhaft kationisch durchgeführt wird.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Prozent (%) bedeuten darin Gewichtsprozent und Teile bedeuten darin Gewichtsteile.

409850/0405

Beispiel 1

3-(Tetrakosyloxy)-propandiol-(1,2)

177 g n-Tetrakosylalkohol und 2 ml Zinntetrachlorid werden auf 75 °C erhitzt und innerhalb 30 min mit 46,3 g Epichlorhydrin versetzt. Dann wird 4 Stunden bei 100 °C nachgerührt. Nach dem Abkühlen werden 51 g Natriumformiat und 200 ml Äthylenglycol zugegeben und weitere 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 200 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, 2mal mit je 300 ml Wasser durchgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und das Filtrat eingedunstet. Der Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert.

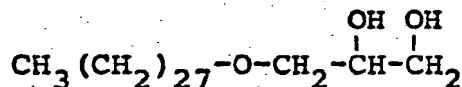
Ausbeute:

155 g (72 % d. Th.); Smp. 85 °C

C ber. 75,4 %, gef. 75,2 %

H ber. 13,4 %, gef. 13,2 %

O ber. 11,2 %, gef. 11,4 %

Beispiel 2

3-(Montanyloxy)-propandiol-(1,2)

m = 1

Def

Die Synthese erfolgt unter den im Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen, wobei folgende Ausgangsprodukte und Reagenzien verwendet werden: 205 g Montanylalkohol (Smp.: 84 °C),

409850/0405

46,3 g Epichlorhydrin, 2 ml Zinntetrachlorid, 51 g Natriumformiat, 200 ml Äthylenglycol.

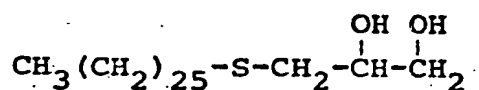
Ausbeute: 157 g (65 % d. Th.); Smp. 92 °C

C ber. 76,8 %, gef. 76,95 %

H ber. 13,3 %, gef. 13,15 %

O ber. 9,9 %, gef. 9,90 %

### Beispiel 3



3-(Cerylmercapto)-propandiol-(1,2)

54 g 3-Mercapto-1,2-propandiol, 27 g Natriummethylat und 200 ml Methanol werden 30 min am Rückfluß erhitzt und dann bei Raumtemperatur 246 g Ceryljodid, gelöst in 300 ml Methanol, zugetropft. Anschließend wird nochmals 2 Stunden am Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen das Ungelöste abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert.

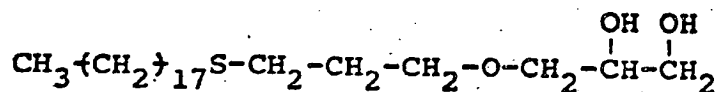
Ausbeute: 191 g (81 % d. Th.); Smp. 93 °C

C ber. 73,7 %, gef. 73,55 %

H ber. 12,8 %, gef. 12,70 %

O ber. 6,8 %, gef. 6,65 %

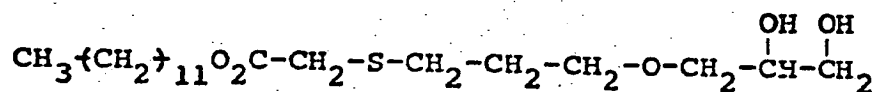
S ber. 6,8 %, gef. 6,93 %

Beispiel 4

3-(γ-Octadecylmercapto-propoxy)-propandiol-(1,2)

0,8 Teile Benzoylperoxid werden in 39,6 Teilen Glycerin-1-allyläther gelöst. Zu dieser Lösung werden 85,8 Teile Octadecylmercaptan gegeben und anschließend das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 90 °C erwärmt. Es bilden sich 2 Phasen. Die untere Phase erstarrt nach dem Abkühlen, sie wird abgetrennt und aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 42 Teile (33 % d. Th.); krist. Pulver;  
 Smp. 58 - 60 °C  
 C ber. 68,85 %, gef. 67,9 %  
 H ber. 12,04 %, gef. 11,8 %  
 S ber. 7,66 %, gef. 7,5 %

Beispiel 5

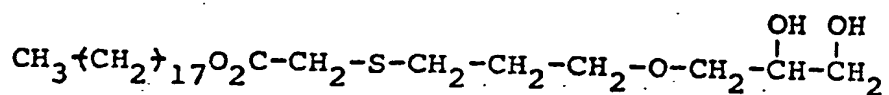
3-[γ-(Dodecyloxycarbonyl-methylmercapto)-propoxy]-propandiol-(1,2)

0,5 Teile Benzoylperoxid werden in 39,7 Teilen Glycerin-1-allyläther gelöst. Zu dieser Lösung werden 78 Teile Thioglycolsäure-dodecylester getropft. Anschließend wird 1 Stunde bei 80 - 100 °C nachgerührt. Das Reaktionsprodukt wird nicht gereinigt.



Ausbeute: 117,8 Teile (100 % d. Th.); farblose Flüssigkeit,  
 $n_D^{20}$ : 1,4783  
 S ber. 8,16 %, gef. 8,2 %

#### Beispiel 6

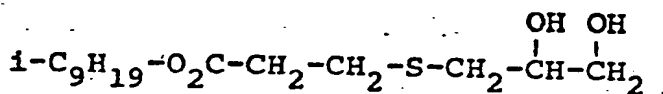


3-[γ-(Octadecyloxycarbonyl-methylmercapto)-  
 propoxy]-propandiol-(1,2)

Die Synthese erfolgt unter den im Beispiel 5 beschriebenen Bedingungen, wobei folgende Ausgangsprodukte und Reagenzien verwendet werden: 39,7 Teile Glycerin-1-allyläther, 112,0 Teile Thioglycolsäure-octadecylester, 0,5 Teile Benzoylperoxid. Das Reaktionsprodukt wird nicht gereinigt.

Ausbeute: 143 Teile (100 % d. Th.); wachsartige Konsistenz;  
 S ber. 6,72 %, gef. 6,4 %

#### Beispiel 7



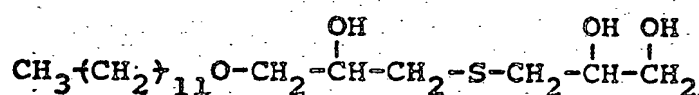
3-[β-(2-1-Nonyloxycarbonyl)-äthylmercapto]-  
 propandiol-1,2

46,5 Teile β-Mercaptopropionsäure-1-nonylester und 0,3 Teile Natriummethylat werden auf 40 °C erwärmt und so mit 14,8 Teilen Glyceringlycid versetzt, daß die Temperatur nicht über 40 °C

ansteigt. Dann wird 30 min bei 60 °C nachgerührt.

Ausbeute: 61,2 Teile (100 % d. Th.); gelbe, viskose  
Flüssigkeit;  $n_D^{20}$ : 1,4840  
S ber. 10,46 %, gef. 10,6 %

### Beispiel 8

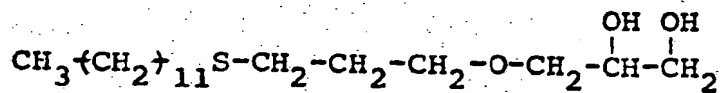


3-(β-Hydroxy-γ-dodecyloxy-propylmercapto)-  
propandiol-(1,2)

21,6 Teile Thioglycerin und 0,2 Teile Natriummethylat werden auf 80 °C erwärmt. Anschließend werden 48,5 Teile Dodecylglycidyläther bei der gleichen Temperatur zugetropft und 2,5 Stunden bei 100 °C nachgerührt. Das Reaktionsprodukt wird aus Petroläther (100 - 140 °C) umkristallisiert.

Ausbeute: 62 Teile (88 % d. Th.); krist. Pulver,  
Smp. 40 - 44 °C  
S ber. 9,15 %, gef. 8,9 %  
OH ber. 14,56 %, gef. 14,2 %

### Beispiel 9



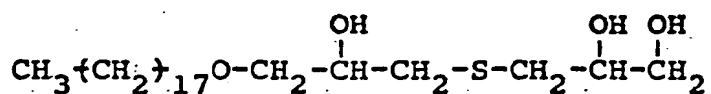
3-(γ-Dodecylmercapto-propoxy)-propandiol-(1,2)

Die Synthese erfolgt unter den im Beispiel 5 beschriebenen

Bedingungen, wobei folgende Ausgangsprodukte und Reagenzien verwendet werden: 66,1 Teile Glycerin-1-allyläther, 101,2 Teile Dodecylmercaptan, 0,5 Teile Benzoylperoxid. Das Endprodukt wurde aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 102 Teile (61 % d. Th.); krist. Pulver;  
Smp. 40 - 43 °C  
S ber. 9,58 %, gef. 9,4 %

#### Beispiel 10

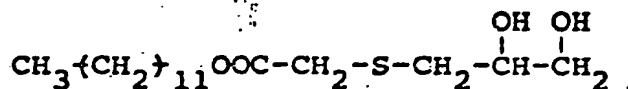


3-(β-Hydroxy-γ-octadecyloxy-propylmercapto)-  
propandiol-(1,2)

21,6 Teile Thioglycerin und 0,25 Teile Natriummethylat werden auf 80 °C erwärmt. Anschließend werden 65,2 Teile Stearyl-glycidyläther bei der gleichen Temperatur zugetropft und 2,5 Stunden bei 100 °C nachgerührt. Das Reaktionsprodukt wird aus Petroläther (100 - 140 °C) umkristallisiert.

Ausbeute: 76 Teile (87,5 % d. Th.); krist. Pulver;  
Smp. 60 - 63 °C  
S ber. 7,39 %, gef. 7,4 %  
OH ber. 11,75 %, gef. 11,5 %

#### Beispiel 11



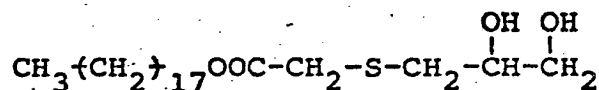
3-[β-(Dodecyloxycarbonyl)-methylmercapto]-  
propandiol-(1,2)

409850/0405

Die Synthese erfolgt unter den im Beispiel 7 beschriebenen Bedingungen, wobei folgende Ausgangsprodukte und Reagenzien verwendet werden: 78 Teile Thioglycolsäure-dodecylester, 22 Teile Glyceringlycid, 0,3 Teile Natriummethylat. Das Reaktionsprodukt wird nicht gereinigt.

Ausbeute: 99 Teile (99 % d. Th.); gelbe, viskose Flüssigkeit;  $n_D^{20}$ : 1,4815  
S ber. 9,6 %, gef. 9,4 %

#### Beispiel 12



3-[β-(Octadecyloxycarbonyl)-methylmercaptol]-propandiol-(1,2)

Die Synthese erfolgt unter den im Beispiel 7 beschriebenen Bedingungen, wobei folgende Ausgangsprodukte und Reagenzien verwendet werden: 103,3 Teile Thioglycolsäure-octadecylester, 22,2 Teile Glyceringlycid, 0,3 Teile Natriummethylat. Das Reaktionsprodukt wird aus 500 ml Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 60 Teile (48 % d. Th.); Smp. 52 - 55 °C  
S ber. 7,6 %, gef. 6,8 %

#### Beispiele 13 - 81 (vgl. Tab. 1)

Die Darstellungsbedingungen und chemisch-physikalischen Kriterien aller wichtigen, die vorliegende Erfindung betreffenden Glycido-

lisierungsprodukte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Bestimmung des gesamten OH-Gehaltes (Ges.-OH) erfolgt via Acetylierung, die des vicinalen OH-Gehaltes (Vic.-OH) durch Perjodsäure-Spaltung. Bei den Glycidolisierungsprodukten der Mercaptane versagt diese Methode vollständig; bei jenen der Phenole können Störungen auftreten. Für die Molekulargewichtsbestimmung wird ein Dampfdruckosmometer verwendet.

### Beispiele 82 - 89

#### Antistatische Wirkung

Die Prüfung des antistatischen Effektes auf die eingangs genannten Polymeren erfolgt mit Hilfe eines speziell für diesen Zweck entwickelten Gerätes "STATIC HONESTOMETER" (vgl. CA 66, 86173 f (1967) und CA 68, 115247 g (1968)). Diese Meßeinrichtung gestattet sowohl die Aufladungsneigung von Kunststoffprobekörpern in Gestalt der **L a d u n g s h ö h e** (mV), als auch den zeitlichen Verlauf des Ladungsabflusses in Form der **H a l b w e r t s z e i t** - letztere ist ein indirektes Maß für den Oberflächenwiderstand - zu erfassen. Klima: 45% rel. Luftfeuchte und 22°C.

Im Rahmen des Testprogramms wurden auch immer Vergleichsmuster von bekannten Antistatika mitgeprüft.

### Beispiel 82

#### Prüfung in Polypropylen

Proben der erfindungsgemäßen Substanzen werden in Polypropylen-

409850/0405

pulver (MFI 3-230 °, 2,16), das seinerseits mit 0,2 % eines phenolischen Antioxidans stabilisiert ist, eingemischt und bei 200 - 260 °C in einem Einschneckenextruder extrudiert. Aus der zunächst erhaltenen Preßplatte werden Probekörper entnommen, die nach entsprechender Konditionierung (45 % rel. Luftfeuchtigkeit und 22 °C) zur Prüfung kommen. Tab. 2 enthält die dabei erzielten Meßdaten. Ebenfalls in die Tabelle einbezogen sind die mit bekannten Antistatika erzielten Effekte. Der Vergleich zeigt die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Substanzen gegenüber handelsüblichen Produkten.

#### Beispiel 83

##### Prüfung in Hochdruckpolyäthylen (ldpe)

Die zu prüfenden Substanzen werden auf ein handelsübliches Polyäthylen niedriger Dichte (MFI 2-190 °, 2,16) aufpaniert. Aus den Paniermischungen werden bei 160 - 200 °C auf einem üblichen Extruder 0,2 mm starke Gießfolien hergestellt und diese dann der antistatischen Prüfung unterworfen. Die Meßdaten sind in Tab. 3 zusammengestellt. Man ersieht daraus, daß schon bei sehr geringen Zusatzkonzentrationen ein ausgezeichnete antistatischer Effekt zu beobachten ist.

#### Beispiel 84

##### Prüfung in Niederdruckpolyäthylen (hdpe)

Aus einem mit den üblichen Additiven ausgerüsteten Polyäthylen hoher Dichte (MFI 7-190 °, 2,16 kg) werden nach Zusatz des

zu prüfenden Antistatikums mit Hilfe eines Einschneckenextruders Preßplatten hergestellt und die daraus entnommenen Prüfkörper der elektrostatischen Prüfung unterworfen. Tab. 4 gibt Auskunft über die dabei erzielten Resultate.

Das bekannte Antistatikum auf Basis Fettalkyl-(C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>)-diäthanolamin ist zwar in seiner Wirkung vergleichbar mit den erfindungsgemäßen Substanzen. Die Überlegenheit der letzteren beruht vor allem auf ihrer farbstabilisierenden Wirkung, die bei dem aminischen Produkt nicht vorhanden ist.

#### Beispiel 85

##### Prüfung in Polyurethan

Mit dem Handelsprodukt "ESTANE 5707", einem linearen Einkomponenten-Polyesterurethan, wird in Dimethylformamid eine 25%ige Lösung hergestellt. Nach Zusatz des zu prüfenden Antistatikums wird aus dieser Lösung eine Folie von 0,1 mm Dicke hergestellt und diese nach vorausgehender Trocknung bei 140 °C dem üblichen Meßverfahren unterworfen, wobei als Unterlage für die Prüflinge im Meßgerät eine nicht antistatisch ausgerüstete Polypropylenplatte verwendet wird.

Die dabei erzielten Meßdaten sind in der Tab. 5 enthalten.

#### Beispiel 86

##### Prüfung in Polyacrylnitril

Mit "CRYLOR", einem faserbildenden Polyacrylnitril, wird bei 80 °C eine 20%ige Lösung in Dimethylformamid bereitet und

409850/0405

daraus nach Zusatz des zu prüfenden Antistatikums Folien von 0,1 mm Dicke hergestellt. Nach Trocknung bei 140 °C wird unter den gleichen Bedingungen wie bei Polyurethan das elektrostatische Verhalten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

#### Beispiel 87

##### Prüfung in Polyamid 6

Auf ein faserbildendes getrocknetes Polyamid-6-Granulat (Lösungviskosität der 1%igen Lösung in Schwefelsäure  $\eta_{rel}$ : 2,95) wird 2 % Prüfsubstanz aufpaniert. Das Paniergemisch wird bei 280 °C in einem Spinnextruder zu Fäden von 20 den versponnen und diese verstreckt. Zur Entfernung der Spinnpräparation werden die Fasern in Petroläther gewaschen und nach der Trocknung und Konditionierung auf einem nicht antistatisch ausgerüsteten Polypropylenplättchen bis zur geschlossenen Oberfläche parallel aufgewickelt und schließlich die elektrostatischen Eigenschaften auf bekannte Weise ermittelt (Tab. 7).

#### Beispiel 88

##### Prüfung in weichmacherhaltigem Polyvinylchlorid

Aus einem handelsüblichen Polyvinylchlorid, Suspensionstype, K-Wert 70, wird auf einem Labormischwalzwerk bei 180 °C in einer Mischungszeit von 5 min ein Walzfell hergestellt.



## Rezeptur:

100	Teile	S-PVC (K-Wert 70)
55	Teile	Dioctylphthalat
1	Teil	Organozinn-Schwefel-Stabilisator (Basis: Dibutylzinn-bis-thioglycol- säure-1-octylester)
0,2	Teile	Amidwachs
2	Teile	Prüfsubstanz (Antistatikum)

Die aus dem Walzfell entnommenen Testplättchen werden in bekannter Weise auf ihre elektrostatischen Eigenschaften hin untersucht. Tab. 8 enthält die dabei erzielten Meßdaten.

Es sei hier noch bemerkt, daß die erfindungsgemäßen Substanzen die Thermostabilität des PVC nicht negativ beeinflussen.

Beispiel 89

## Prüfung in weichmacherfreiem Polyvinylchlorid

Aus einem handelsüblichen Polyvinylchlorid, Suspensionstype, K-Wert 65, wird mittels eines Einschneckenextruders mit Schlitzdüse bei 200 °C Masstemperatur ein Band von 1 mm Dicke und 40 mm Breite hergestellt.

## Rezeptur:

100	Teile	S-PVC (K-Wert 65)
1,5	Teile	Organozinn-Schwefel-Stabilisator (Basis: Di-n-octylzinn-bis-thioglycol- säure-1-octylester)
0,2	Teile	Montanwachs
1,5	Teile	Gleitmittel (Basis: synthetischer Wachsester)
2,0	Teile	Prüfsubstanz (Antistatikum)

409850/0405

Die aus dem Extruderband entnommenen Testplättchen werden in bekannter Weise auf ihre elektrostatischen Eigenschaften hin geprüft. Tab. 9 gibt Auskunft über die dabei erzielten Meßdaten.

Wie bereits erwähnt, haben die erfindungsgemäßen Substanzen keinen negativen Einfluß auf die Thermostabilität des PVC, zumindest nicht auf die Anfangsfarbe.

#### Beispiel 90

##### Wirkung auf Verarbeitungsstabilität

Die Prüfung der verarbeitungsstabilisierenden Wirkung der erfindungsgemäßen Substanzen in verschiedenen Polypropylentypen erfolgt über den Schmelzindex bei Mehrfachextrusion in einem Einschneckenextruder bei 230 °C und 2,16 kg Belastung. Die Einarbeitung wird bei 260 °C und 100 Upm vorgenommen.

Die Veränderung des Schmelzindex nach 1, 3 und 5 Extrusionen ist der Tab. 10 zu entnehmen. Als Vergleichssubstanz wird der Glycerin-monostearylester herangezogen. Die erfindungsgemäßen Substanzen sind dem Glycerin-monostearylester in ihrer Wirkung überlegen.

#### Beispiel 91

##### Thermische Eigenstabilität

Schließlich wird auch die thermische Eigenstabilität der erfindungsgemäßen Verbindungen und Substanzen im Vergleich zu handelsüblichen Produkten untersucht.

Die Prüfung erfolgt in einem offenen Glasröhrchen (innerer Durchmesser 2,5 mm) unter Verwendung eines elektrisch beheizbaren Silikonbades. Als Kriterium für die Zersetzung wird die Blasenbildung herangezogen. Sofern dabei auch eine Verfärbung auftritt, wird diese ebenfalls registriert.

Nach Ermittlung des Zersetzungsbereichs bei relativ hoher Aufheizgeschwindigkeit wird die eigentliche Zersetzungstemperatur bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 °C pro min bestimmt (beginnend etwa 50 °C unterhalb der im Vorversuch gefundenen Zersetzungstemperatur).

Die Ergebnisse sind in Tab. 11 zusammengefaßt.

Tabelle I

Synthesebedingungen und chemisch-physikalische  
Kriterien der Glycidolisierungsprodukte von  
Alkoholen, Phenolen, Mercaptanen und Sulfonen  
(berechnete Werte stehen in Klammern)

Bei- spiel Nr.	Ausgangsprodukt	Glyc.- grd. n	Synthesebed. Kat.	Temp °	Analytische Daten			Eigenschaften (Konsistenz)
					% Ges.-OH	% Vic.-OH	Mol.-Gew.	
13	n-Octanol	1	SnCl <sub>4</sub>	65	16,3 (16,6)	9,0 (16,6)	183 (204)	$n_D^{20}$ : 1,4486
14		3	"	"	18,3 (19,3)	10,5 ( 9,6)	-	$n_D^{20}$ : 1,4679
15	n-Dodecanol	1	SnCl <sub>4</sub>	65	12,3 (13,1)	7,7 (13,1)	271 (260)	halbfeste Masse
16		3	"	"	16,8 (16,6)	7,0 ( 7,8)	397 (409)	hochviskose Flüssigkeiten
17		5	"	"	19,5 (18,3)	9,5 ( 6,1)	590 (557)	
18	n-Pentadecanol	1	SnCl <sub>4</sub>	65	10,6 (11,2)	6,6 (11,2)	-	Smp. 43 - 50
19		3	"	"	15,0 (15,1)	7,3 ( 7,1)	460 (451)	Smp. 41 - 50

2324888

Beispiel Nr.	Ausgangsprodukte	Glyc.- grd. n	Synthesebed.		Analytische Daten			Eigenschaften (Konsistenz)
			Kat.	Temp °	% Ges.-OH	% Vic.-OH	Mol.-Gew.	
20	n-Octadecanol	0,5	SnCl <sub>4</sub>	65	-	3,6 (5,0)	270 (307)	Smp. 54 - 59 °
21		0,75	"	"	7,9 (9,1)	3,8 (7,4)	-	Smp. 55 - 60 °
22		1,0	"	"	9,7 (9,9)	5,6 (9,9)	344 (345)	Smp. 55 - 60 °
23		1,5	"	"	10,8 (11,1)	6,3 (8,9)	362 (382)	Smp. 55 - 60 °
24		2	"	"	11,2 (12,2)	6,4 (8,1)	417 (419)	Smp. 54 - 58 °
25		3	"	"	14,1 (13,8)	6,9 (6,9)	442 (493)	Smp. 54 - 60 °
26		5	"	"	15,2 (15,9)	8,7 (5,3)	-	Smp. 54 - 58 °
27		7	"	"	16,9 (17,2)	6,8 (4,3)	-	Smp. 50 - 55 °
28	Gemisch: n-Eikosanol	1	SnCl <sub>4</sub>	70	8,0 (~8,8)	4,2 (~8,8)	-	Smp. 55 - 63 °
29	n-Dokosanol	3	"	"	12,8 (~12,7)	6,8 (~6,4)	-	Smp. 55 - 63 °
30	Gemisch: n-Tetrakosanol	1	SnCl <sub>4</sub>	75	wegen zu geringer Löslichkeit keine Bestimmungen möglich			Smp. 65 - 70 °
31	n-Hexakosanol	3	"	"				Smp. 50 - 65 °

2324888

409850/0405

Beispiel Nr.	Ausgangsprodukt	Glyc.- grd. n	Synthesched.		Analytische Daten			Eigenschaften (Konsistenz)
			Kat.	Temp °	% Ges.-OH	% Vic.-OH	Mol.-Gew.	
32	2-Hexyl-decanol	3	SnCl <sub>4</sub>	65	13,5 (14,6)	8,7 (7,3)	-	visk. Flüssigk.
33		5	"	"	15,1 (16,7)	6,6 (5,6)	-	hochvisk. Masse
34	2-Octyl-dodecanol	3	SnCl <sub>4</sub>	65	11,1 (13,1)	6,6 (6,5)	-	visk. Flüssigk.
35		5	"	"	13,1 (15,3)	5,5 (5,1)	-	hochvisk. Masse
36	2-Äthylhexadecanol	1	SnCl <sub>4</sub>	65	9,8 ( 9,9)	4,9 (9,9)	-	<sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,4600
37	Oleylalkohol	1	SnCl <sub>4</sub>	65	10,0 ( 9,9)	6,1 (9,9)	-	<sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,4701
38		2	"	"	11,8 (12,2)	8,1 (8,2)	-	<sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,4728
39		3	"	"	13,2 (13,9)	7,6 (6,9)	-	<sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,4760
40		5	"	"	15,1 (16,0)	6,1 (5,3)	-	} hochviskose } Flüssigkeiten
41		6	"	"	16,0 (16,7)	5,4 (4,8)	-	
42	1,2-Dihydroxydodecan	2	SnCl <sub>4</sub>	"	11,9 (11,7)	8,1 (7,8)	-	hochvisk. Masse

Beispiel Nr.	Ausgangsprodukt	Glyc.- grd. n	Synthesebed.		Analytische Daten			Eigenschaften (Konsistenz)
			Kat.	Temp °	% Ges.-OH	% Vic.-OH	Mol.-Gew.	
43	Dodecyl-benzylalkohol	1	SnCl <sub>4</sub>	70	9,4 ( 9,7)	5,6 (9,7)	355 (351)	} wachsartige } Massen
44		4	"	"	13,5 (14,8)	6,4 (5,9)	-	
45	3-Phenylpropanol-(1)	1	SnCl <sub>4</sub>	65	16,2 (16,9)	8,9 (16,9)	189 (200)	} visk. Flüssigk. } halb feste Masse
46		3	"	"	18,3 (19,0)	9,4 (9,5)	-	
47	1,2-Dihydroxydodecan	1	SnCl <sub>4</sub>	65	18,0 (18,4)	6,9 (12,3)	290 (276)	halb feste Masse
48	1,2-Dihydroxyoctadecan	2	SnCl <sub>4</sub>	65	14,8 (15,7)	7,8 (7,8)	470 (435)	Smp. 60 - 65 °
49	Butylphenol	1	NaNH <sub>2</sub>	120	15,6 (15,9)	-	220 (214)	} visk. Flüssigk. } hochvisk. Masse
50		3	NaOMe	120	19,0 (18,8)	-	390 (362)	
51	Nonylphenol	1	NaOMe	120	11,9 (11,6)	12,1 (11,6)	-	} <sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,5165 } visk. Flüssigk. } hochviskose } Massen
52		3	"	"	15,5 (15,4)	-	505 (443)	
53		5	"	"	17,4 (17,3)	-	-	
54		8	"	"	17,9 (18,8)	-	-	

2324888

Bei- spiel Nr.	Ausgangsprodukt	Glyc.- grd. n	Synthesebed.		Analytische Daten			Eigenschaften (Konsistenz)
			Kat.	Temp °	% Ges.-OH	% Vic.-OH	Mol.-Gew.	
55	Dinonylphenol	1	NaOMe	120	8,3 (8,1)	-	440 (421)	visk. Flüssig.
56		4	"	"	13,8 (13,2)	6,0 (5,3)	-	hochviskose Massen
57		7	"	"	16,3 (15,7)	4,5 (3,9)	920 (865)	
58	Dodecylphenol	2	K-OCMe <sub>3</sub>	120	12,6 (12,4)	9,7 (8,3)	450 (411)	visk. Flüssig.
59	n-Dodecylmercaptan	1	SnCl <sub>4</sub>	80	11,6 (12,3)	-	287 (276)	Smp. 40 - 48 ° } halbfeste } pastenähnliche } Massen
60		3	"	90	15,3 (16,0)	-	456 (425)	
61		3	NaOMe	120	16,2 (16,0)	-	440 (425)	
62		5	"	"	17,5 (17,8)	-	582 (573)	
63	n-Octadecylmercaptan	0,75	NaOMe	120	7,5 (7,5)	-	-	Smp. 55 - 68 °
64		1	"	"	10,6 (10,6)	-	-	Smp. 53 - 65 °
65		3	"	"	13,3 (13,4)	-	-	Smp. 53 - 56 °
66		5	"	"	15,6 (15,5)	-	-	Smp. 54 - 58 °

2324888

409850/0405



Beispiel Nr.	Ausgangsprodukt	Glyc.- grd. n	Synthesebed.		Analytische Daten			Eigenschaften (Konsistenz)
			Kat.	Temp °	% Ges.-OH	% Vic.-OH	Mol.-Gew.	
67	t-Dodecylmercaptan	3	NaOMe	120	16,5 (16,0)	-	-	<sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,4960
68	n-Decylmercaptan	2	BF <sub>3</sub>	70	15,2 (15,8)	-	315 (322)	} halbfeste } pastenähnliche } Massen
69		3	"	"	16,5 (17,2)	-	-	
70		4	"	"	17,9 (18,1)	-	490 (471)	
71	Thioglycolaurylester	1	NaOMe	110	9,6 (10,2)	-	308 (334)	<sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,4795
72		3	"	"	14,3 (14,1)	-	496 (483)	hochvisk. Flüssigk.
73	n-Octylmercaptan	2	SnCl <sub>4</sub>	70	16,4 (17,3)	-	-	<sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,4923
74		3	"	"	17,8 (18,5)	-	-	<sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,4946
75	Dodecyl-benzylmercaptan	2	K-OMe <sub>3</sub>	120	11,2 (11,6)	-	-	} hochviskose } Flüssigkeiten
76		5	"	"	14,7 (15,4)	-	-	
77		7	"	"	16,1 (16,8)	-	-	

2324888



17.05.73

**Tabelle 2**  
(Beispiel 82)

Antistatische Wirkung  
in Polypropylen

2324888

Prüfsubstanz		entspr. Bei- spiel	Zusatz- konz. (%)	Ladungs- höhe [mV]	Halbw.- zeit [sec]
ohne		-	-	1100	∞
$\text{R-O} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C}_2\text{H}_3 - \text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array} \text{H} \bar{n}$					
R: n-Octyl $\bar{n}$ : 3		14	1,0	900	2,5
R: n-Dodecyl $\bar{n}$ : 1		15	0,5	850	0,9
$\bar{n}$ : 3		16	0,3	700	0,3
R: n-Octadecyl $\bar{n}$ : 0,5		20	0,5	700	0,8
$\bar{n}$ : 0,75		21	"	550	0,5
$\bar{n}$ : 1		22	"	550	0,3
$\bar{n}$ : 1,5		23	"	550	< 0,3
$\bar{n}$ : 3		25	"	800	0,6
$\bar{n}$ : 5		26	"	900	3,6
$\bar{n}$ : 7		27	"	900	5,4
R: Mischung; $\bar{n}$ : 1		28	0,5	700	0,3
n-Eikosyl $\bar{n}$ : 3		29	0,5	850	0,6
n-Dokosyl					
R: Mischung; $\bar{n}$ : 1		30	0,5	800	1,4
n-Tetrakosyl $\bar{n}$ : 3		31	1,0	750	1,2
n-Hexakosyl					

409850 / 0405

2324888

17.05.73

Prüfsubstanz		entspr. Bei- spiel	Zusatz- konz. (%)	Ladungs- höhe [mV]	Halbw.- zeit [sec]
R: 2-Hexyl-decyl	$\bar{n}$ : 3	32	0,5	700	0,5
	$\bar{n}$ : 5	33	0,5	700	0,5
R: 2-Octyl-dodecyl	$\bar{n}$ : 3	34	0,5	950	5,7
	$\bar{n}$ : 5	35	0,5	800	0,7
R: 2-Äthyl-hexadecyl	$\bar{n}$ : 1	36	0,5	650	0,3
R: Oleyl	$\bar{n}$ : 2	38	0,1	700	0,3
	$\bar{n}$ : 5	40	0,5	750	0,5
	$\bar{n}$ : 6	41	0,5	900	2,5
R: Dodecyl-benzyl	$\bar{n}$ : 1	43	0,5	600	0,5
	$\bar{n}$ : 4	44	0,5	750	1,0
R: 3-Phenyl-propyl	$\bar{n}$ : 3	46	1,0	850	2,0
R: 2-Hydroxyoctadecyl	$\bar{n}$ : 2	48	0,5	800	0,3
R: Nonyl-phenyl	$\bar{n}$ : 1	51	0,5	900	20
	$\bar{n}$ : 3	52	0,5	650	0,3
	$\bar{n}$ : 5	53	0,5	700	1,0
	$\bar{n}$ : 8	54	0,5	900	1,1
R: Dinonyl-phenyl	$\bar{n}$ : 4	56	0,5	700	0,8

409850 / 0405

2324888

Prüfsubstanz		entspr. Bei- spiel	Zusatz- konz. (%)	Ladungs- höhe [mV]	Halbw.- zeit [sec]
$\text{R-S} \begin{pmatrix} \text{CH}_2 - \text{C}_2\text{H}_3 - \text{O} \end{pmatrix} \text{H}$ $\quad \quad \quad   \quad \quad \quad \text{H}$ $\quad \quad \quad \text{OH}$					
R: n-Decyl	$\bar{n}: 3$	69	0,5	650	0,5
R: t-Dodecyl	$\bar{n}: 3$	67	0,5	700	0,6
R: n-Octadecyl	$\bar{n}: 0,75$	63	0,5	500	0,3
	$\bar{n}: 1$	64	0,5	550	0,3
	$\bar{n}: 3$	65	1,0	550	0,3
	$\bar{n}: 5$	66	0,5	900	1,0
R: Dodecyl-O-CO-CH <sub>2</sub> -	$\bar{n}: 1$	71	0,5	900	4,9
R: Dodecyl-benzyl	$\bar{n}: 2$	75	0,5	550	0,3
$\text{R-SO}_2 \begin{pmatrix} \text{CH}_2 - \text{C}_2\text{H}_3 - \text{O} \end{pmatrix} \text{H}$ $\quad \quad \quad   \quad \quad \quad \text{H}$ $\quad \quad \quad \text{OH}$					
R: n-Dodecyl	$\bar{n}: 1$	78	0,5	800	0,5
	$\bar{n}: 3$	79	0,5	700	0,8
R: n-Octadecyl	$\bar{n}: 3$	81	1,0	750	0,5

409850/0405

17.05.77

Prüfsubstanz	entspr. Bei- spiel	Zusatz- konz. (%)	Ladungs- höhe [mV]	Halbw.- zeit [sec]
$\begin{array}{c} \text{R-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$				
R: n-Dodecyl	*	2,0	920	30
R: n-Tetradecyl	*	1,0	800	5
R: n-Octadecyl	*	0,5	600	<0,3
R: n-Octakosyl	2	0,5	600	<0,3
R: $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-O-CO-CH}_2\text{-S(CH}_2)_3$	6	2,0	900	3
R: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-S(CH}_2)_2\text{CH}_2\text{-}$	9	1,0	850	1
$\begin{array}{c} \text{R-S-CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$				
R: n-Decyl	*	0,5	1000	60
R: n-Dodecyl	*	0,5	620	1,4
R: n-Hexadecyl	*	0,5	900	0,6
R: n-Octadecyl	*	0,5	550	0,3

\* bekannte Substanzen

409850/0405

170575

409850 / 0405

Tabelle 3  
(Beispiel 83)

Antistatische Wirkung  
in Hochdruck-Polyäthylen (ldpe)

Prüfsubstanz	entspr. Bei- spiel	Zusatz- konz. (%)	Ladungs- höhe [mV]	Halbw.- zeit [sec]
ohne		-	1100	∞
$\begin{array}{c} \text{R-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$				
R: n-Octadecyl	*	0,1	420	0,3
	*	0,2	460	0,3
	*	0,3	360	0,3
	*	0,4	260	0,3
	*	0,5	340	0,3
$\begin{array}{c} \text{R-S-CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$				
R: n-Hexakosyl	3	0,2	160	0,3
$\begin{array}{c} \text{R-O-(CH}_2\text{-C}_2\text{H}_3\text{-O)}_n\text{H} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$				
R: n-Octadecyl $\bar{n}: 1$	22	0,5	300	0,3
$\bar{n}: 2$	24	0,5	300	0,3
$\bar{n}: 3$	25	0,5	360	0,5

\* bekannte Substanzen.



Tabelle 4  
(Beispiel 84)

Antistatische Wirkung  
in Niederdruck-Polyäthylen (hdpe)

Prüfsubstanz	entspr. Bei- spiel	Zusatz- konz. (%)	Ladungs- höhe [mV]	Halbw.- zeit [sec]
ohne		-	1100	∞
$\text{R-O} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{C}} \text{H}_3 - \text{O} \right)_n \text{H}$				
R: n-Octadecyl $\bar{n}: 3$	25	1,0	900	27
R: n-Dodecyl $\bar{n}: 1$	15	1,0	900	6,3
$\bar{n}: 3$	16	1,0	600	0,3
$\bar{n}: 5$	17	1,0	700	1,5
R: Nonyl-phenyl $\bar{n}: 3$	52	1,0	380	0,3
$\bar{n}: 5$	53	1,0	600	0,3
$\text{R-S} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{C}} \text{H}_3 - \text{O} \right)_n \text{H}$				
R: n-Octadecyl $\bar{n}: 3$	65	1,0	800	1,1
$\bar{n}: 5$	66	1,0	900	5,1

409850/0405

Tabelle 5  
(Beispiel 85)

Antistatische Wirkung  
in Polyesterurethan

Prüfsubstanz	entspr. Bei- spiel	Zusatz- konz. (%)	Ladungs- höhe [mV]	Halbw.- zeit [sec]
ohne		-	800	26
$\text{R-O-CH}_2\text{-}\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}_2\text{H}_3\text{-O}}}\text{-H}$				
R: n-Octadecyl $\bar{n}$ : 1	22	1,0	50	0,3
	22	2,0	30	0,3
R: Nonylphenyl $\bar{n}$ : 5	53	1,0	100	0,8
$\text{R-O-CH}_2\text{-}\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{-}\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}_2}}$				
R: n-Octadecyl	*	1,0	40	0,3
R: n-Tetradecyl	*	1,0	45	0,3
$\text{R-S-CH}_2\text{-}\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{-}\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}_2}}$				
R: n-Octadecyl	*	1,0	34	0,3
R: n-Dodecyl	*	1,0	40	0,3

409850/0405

\* bekannte Substanzen

Tabelle 6  
(Beispiel 86)

Antistatische Wirkung  
in Polyacrylnitril

17.05.73

Prüfsubstanz	entspr. Bei- spiel	Zusatz- konz. (%)	Ladungs- höhe [mV]	Halbw.- zeit [sec]
ohne			1000	20
$\text{R-O} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} \text{H}_3 - \text{O} \right)_{\bar{n}} \text{H}$				
R: Pentadecyl $\bar{n}: 3$	19	1,0	700	0,5
R: 2-Hexyldecyl $\bar{n}: 5$	33	1,0	800	0,6
$\text{R-O-CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}_2}}$				
R: n-Octadecyl	*	1,0	750	0,6
R: $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{HC}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2-$	*	1,0	800	1,5
$\text{R-S} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} \text{H}_3 - \text{O} \right)_{\bar{n}}$				
R: Dodecyl $\bar{n}: 3$	61	1,0	400	0,3
$\bar{n}: 5$	62	1,0	350	0,3
$\text{R-S-CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}_2}}$				
R: n-Octadecyl	*	1,0	550	0,3
* bekannte Substanzen				

409850/0405

# Antistatische Wirkung in Polyamid 6

(Beispiel 87)

Prüfsubstanz	entspr. Bei- spiel	Zusatz- konz. (%)	Ladungs- höhe [mV]	Halbw.- zeit [sec]
ohne		-	1200	> 60
$\text{R-O} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} \text{H}_2 - \text{O} \right)_n \text{H}$				
R: Dodecylphenyl $\bar{n}: 2$	58	2,0	1000	5
R: Dodecyl $\bar{n}: 5$	17	2,0	900	2
$\text{R-O-CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}_2}}$				
R: n-Octadecyl	*	2,0	1100	6
R: n-Hexadecyl	*	2,0	1100	4

\* bekannte Substanzen

40985070405

★ bekannte Substanzen

40985070405

17.05.73

Tabelle 8

(Beispiel 88)

Antistatische Wirkung in  
weichmacherhaltigem Polyvinylchlorid

Prüfsubstanz	entspr. Bei- spiel	Zusatz- konz. (%)	Ladungs- höhe [mV]	Halbw.- zeit [sec]
ohne	-	-	400	0,3
$\begin{array}{c} \text{R-O-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_3\text{-O-H} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$				
R: Octadecyl $\bar{n}: 3$	25	2,0	120	0,3
$\bar{n}: 5$	26	2,0	110	0,3
R: Nonylphenyl $\bar{n}: 3$	52	2,0	150	0,3
$\begin{array}{c} \text{R-S-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_3\text{-O-H} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$				
R: Octadecyl $\bar{n}: 3$	61	2,0	100	0,3
R: Dodecyl-benzyl $\bar{n}: 5$	76	2,0	130	0,3
$\begin{array}{c} \text{R-X-CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$				
R: Octadecyl X : O	*	2,0	170	0,3
R: Octadecyl X : S	*	2,0	170	0,3

\* bekannte Substanzen

409850/0405

Tabelle 9

(Beispiel 89)

Antistatische Wirkung in  
weichmacherfreiem Polyvinylchlorid

Prüfsubstanz		entspr. Bei- spiel	Zusatz- konz. (%)	Ladungs- höhe [mV]	Halbw.- zeit [sec]
ohne		-	-	1000	∞
$\text{R-O} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} \text{H}_3 - \text{O} \right)_n \text{H}$					
R: Octadecyl	$\bar{n}: 3$	25	2,0	430	1,0
	$\bar{n}: 5$	26	2,0	480	0,9
	$\bar{n}: 7$	27	2,0	520	0,3
R: Oleyl	$\bar{n}: 6$	41	2,0	560	1,1
R: Nonylphenyl	$\bar{n}: 8$	54	2,0	470	0,8
$\text{R-S} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} \text{H}_3 - \text{O} \right)_n \text{H}$					
R: Dodecyl	$\bar{n}: 5$	62	2,0	520	1,1
R: Octadecyl	$\bar{n}: 5$	66	2,0	420	0,5
R: Dodecyl-benzyl	$\bar{n}: 7$	77	2,0	490	0,7

Tabelle 10

Wirkung auf Verarbeitungsstabilität  
von Polypropylen

(Beispiel 90)

Prüfsubstanz (Zusatzkonz.: 0,5 %)	entspr. Bei- spiel	Schmelzindizes nach Extrusionen		
		1	3	5
ohne		10	23	38
$\text{R-O} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}_2 \text{H}_3 - \text{O} \right)_n \text{H}$				
R: n-Octadecyl $\bar{n}$ : 1	22	4,4	6,2	7,9
$\bar{n}$ : 3	25	4,0	5,9	7,6
R: Nonylphenyl $\bar{n}$ : 1	51	4,4	6,1	9,0
$\text{R-S} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}_2 \text{H}_3 - \text{O} \right)_n \text{H}$				
R: n-Octadecyl $\bar{n}$ : 3	65	5,1	7,3	10,0
$\text{R-O-CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}_2$				
R: n-Octadecyl	*	4,1	7,2	10,5
R: Dodecyl-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	9	4,5	6,1	8,1
* bekannte Substanzen		409850/0405		

17-0575

[illegible]



Tabelle 11

(Beispiel 91)

Zersetzungstemperaturen von  
erfindungsgemäßen Substanzen und  
von bekannten Antistatika

Prüfsubstanz		entspr. Bei- spiel	Zers.- Temp. (°C)	Zers.-Kriterien	
				Blasen- bildung	Verfär- bung
$\begin{array}{c} \text{R-X-CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH OH} \end{array}$					
R: n-Octadecyl	X : 0	*	255	+	
R: n-Tetrakosanyl	X : 0	1	260	+	
R: n-Octadecyl	X : S	*	235	+	
$\begin{array}{c} \text{R-O(CH}_2\text{-C}_2\text{H}_3\text{-O)}_n\text{H} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$					
R: n-Octadecyl	$\bar{n}$ : 1	22	240	+	
R: 2-Hexyl-decyl	$\bar{n}$ : 3	32	265		
R: Nonylphenyl	$\bar{n}$ : 3	52	190	+	+
$\begin{array}{c} \text{R-S(CH}_2\text{-C}_2\text{H}_3\text{-O)}_n\text{H} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$					
R: n-Octadecyl	$\bar{n}$ : 1	64	240	+	
R: n-Dodecyl	$\bar{n}$ : 3	61	255	+	
R: Dodecylbenzyl	$\bar{n}$ : 2	75	210	+	

\* bekannte Substanzen

409850/0405

\* bekannte Substanzen

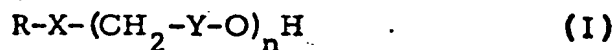
409850/0405

17.05.73

Prüfsubstanz	entspr. Bei- spiel	Zers.- Temp. (°C)	Zers.-Kriterien	
			Blasen- bildung	Verfär- bung
Bekannte Produkte				
Produkt auf Basis Stearinsäure-diäthanolamid		130	+	+
Laurinsäure-polyäthylen- glycolester (MG: 400)		170	+	+
Kationaktives Produkt auf Basis Fettalkylamin		170	+	
Kationaktives Produkt auf Basis Fettalkylamin		220	+	+
Anionaktives Produkt auf Basis Fettalkylsulfonat		160	+	+
Produkt auf Basis Fettalkyl- Polyäthylenglycoläther		125	+	+
Produkt auf Basis quarternäre Fettalkyl-Ammonium-Verbindung		200	+	
Produkt auf Basis quarternäre Fettalkyl-Ammonium-Verbindung		120	+	
Produkt auf Basis Nonylphenol- Polyäthylenglycoläther		170	+	+

# Patentansprüche

1. Antistatische thermoplastische Kunststoffe, die 0,01 bis 5 Gewichts-  
prozent, bezogen auf den Thermoplasten, einer Verbindung oder  
Gemische der Formel I



In der X -O- , -S- oder -SO<sub>2</sub>- ,

Y  $\begin{array}{c} -CH- \\ | \\ CH_2 \\ | \\ OH \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ | \\ OH \end{array}$

n die Zahl 1 bis 5 oder  $\bar{n}$  als Mittelwert eine Zahl zwischen  
0,5 und 8 und

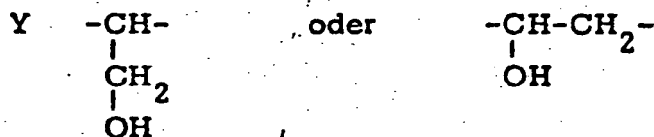
R im Falle von  $n = 1$  Alkyl oder Phenylalkyl mit insgesamt  
12 bis 30 C-Atomen, das linear oder mit höchstens 2  
C-Atomen kurzkettenverzweigt und auch unterbrochen sein  
kann durch eine oder mehrere verschiedene Gruppen  
-O- , -S- , -CO<sub>2</sub>- , -HC=CH- , Phenylen oder  $\begin{array}{c} -HC- \\ | \\ OH \end{array}$  oder

R im Falle von  $n = 2$  bis 5 oder  $\bar{n} = 0,5$  bis 8 Alkyl mit 8 bis 30  
C-Atomen, das linear oder verzweigt und auch unterbrochen  
durch -O- , -S- , -CO<sub>2</sub>- , -HC=CH- oder  $\begin{array}{c} -CH- \\ | \\ OH \end{array}$  sein kann

Phenylalkyl mit einem Alkylenrest von 1 bis 3 C-Atomen,  
das am Phenylkern zusätzlich mit Alkyl mit bis zu 18 C-Atomen  
substituiert sein kann, wobei der gesamte Rest insgesamt  
mindestens 9 C-Atome aufweisen muß, Alkylphenyl mit 9 - 30  
C-Atomen, Alkoxyphenyl mit 3 bis 12 C-Atomen im Alkylrest;

Alkoxy-carbonylphenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoff-Atomen im Alkylrest oder alkyliertes Cyclohexyl mit 9 bis 30 C-Atomen bedeuten und, gegebenenfalls neben weiteren Zusatzstoffen, höchstens 1 Gewichtsprozent, bezogen auf den Thermoplasten, hydrophile Polymere enthalten.

2. Antistatische thermoplastische Kunststoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatzstoffe keine hydrophilen Polymeren enthalten.
3. Antistatische thermoplastische Kunststoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoplast ein Polyolefin ist.
4. Antistatische thermoplastische Kunststoffe gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin Polypropylen oder Hochdruck-Polyäthylen ist.
5. Antistatische thermoplastische Kunststoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoplast Polyvinylchlorid ist.
6. Antistatische thermoplastische Kunststoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoplast ein Polyurethan ist.
7. Antistatische thermoplastische Kunststoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Substanzen der Formel (I) enthalten, in der

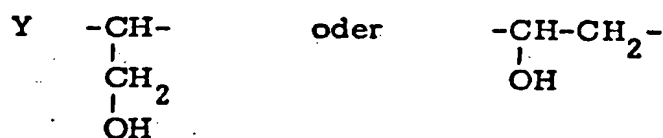


X -O- , -S- ,

n 1, oder  $\bar{n}$  (als Mittelwert) eine Zahl zwischen 1 bis 5,

R unverzweigtes Alkyl mit 12 bis 18 C-Atomen, Alkylphenyl mit 9 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette oder Alkylbenzyl mit 9 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette darstellen.

8. Antistatische thermoplastische Kunststoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Substanzen der Formel (I) enthalten, in der



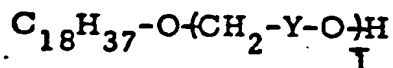
X O

n 1 oder

$\bar{n}$  (als Mittelwert) eine Zahl zwischen 1 bis 5 und

R unverzweigtes Alkyl mit 12 bis 18 C-Atomen darstellen.

9. Antistatische thermoplastische Kunststoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Gemische der Formel



enthalten, in der



darstellt.

2324888

-64-

10. Antistatische thermoplastische Kunststoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Substanzen der Formel (I) in Mengen von 0,05 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf den Thermoplasten, enthalten.
11. Antistatische thermoplastische Kunststoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Substanzen der Formel (I) dem thermoplastischen Polymeren vor oder während der Verarbeitung zusetzt.

409850/0405